Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

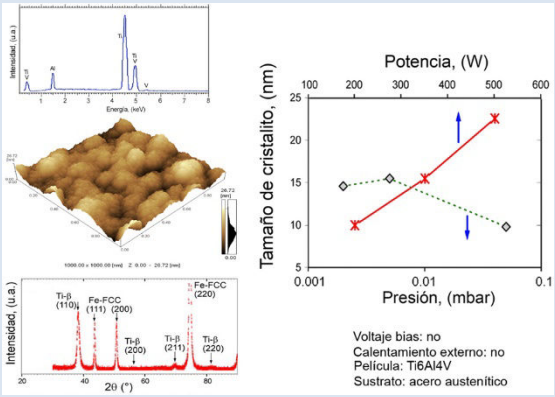
www.rlmm.org

CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y ESTABILIDAD DE LAS FASES PARA PELÍCULAS DE Ti6Al4V DEPOSITADAS POR MEDIO DE PULVERIZACIÓN CATÓDICA MAGNETRÓN RF SOBRE ACERO INOXIDABLE

Carlos M. Garzón[1], J. Edgar Alfonso[1], Edna C. Corredor[2]*

1: Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, Ciudad Universitaria, Bogotá, Colombia.
2: Facultad de Ingeniería, Universidad Libre de Colombia, Bogotá, Colombia.

**e-mail: cmgarzono@unal.edu.co*



RESUMEN

El acero inoxidable UNS S31600 fue recubierto con películas de la aleación Ti6Al4V, por medio de la técnica de pulverización catódica magnetrón rf. La superficie de los materiales obtenidos se sometió a una caracterización estructural por difracción de rayos X y a análisis químico por espectrometría de energía dispersiva de rayos X. Se estudió el efecto de las variaciones de la presión del gas en la cámara de crecimiento y de la potencia aplicada al blanco sobre la estabilidad de las fases y el tamaño de cristal. Se obtuvieron películas nanoestructuradas, constituidas de la fase Ti- cúbica de cuerpo centrado altamente texturadas. La textura y la composición química de las películas sufrieron poca alteración al variar los parámetros del proceso de recubrimiento, mientras que el tamaño de cristal mostró ser bastante susceptible a las variaciones en dichos parámetros. Utilizando análisis de Scherrer se estimó que el tamaño promedio de cristal osciló entre 10 y 30 nm. El uso de potencias menores y de presiones mayores en los experimentos llevó a la formación de cristales más finos. El artículo discute los fundamentos físicos que controlan la formación de las fases observadas y su tamaño de cristal.

Palabras Claves: Películas delgadas, Nanoestructuras, Biomateriales, Pulverización catódica magnetrón rf, Difracción de rayos X.

STRUCTURE CHARACTERIZATION AND NEW INSIGHTS INTO PHASE STABILITY OF Ti6Al4V FILMS MAGNETRON SPUTTER GROWN ONTO A STAINLESS STEEL

ABSTRACT

Ti6Al4V films were grown onto an UNS S31600 austenitic stainless steel by rf magnetron sputtering. Sample surfaces were analyzed by X-ray diffraction, aiming to characterize film structure, and by energy dispersive spectroscopy, for chemical composition determination. Deposition experiments varying both chamber pressure and plasma power were carried out. The effect of those variations in pressure and power on type of phases formed and their crystal size was appraised. Ti-BCC films with sharp texture and nanometric sized crystals were obtained. Film preferred crystallographic orientation and chemical composition were almost unaffected by variations on both pressure and power. On the other hand, crystal size was highly dependent on deposition parameters. Scherrer's analysis allowed estimating average crystal sizes which ranged between 10 and 30 nm approximately. Lower plasma powers or higher chamber pressures led to smaller film crystals. The role of physical parameters controlling stability of crystal phases and their crystal size is discussed.

Keywords: Thin films, Nanostructures, Biomaterials, rf-Magnetron sputtering, X-ray diffraction.

Recibido: 02-03-2013 ; **Revisado:** 02-11-2013
Aceptado: 06-12-2013 ; **Publicado:** 12-16-2013

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113
Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2014; **34** (2): 324-333

1. INTRODUCCIÓN

Cuando un material es implantado en el organismo el mismo puede ser rechazado, tolerado sin significativa integración con el organismo, tolerado con significativa integración con el organismo o integrado en su totalidad (siendo finalmente descompuesto para formar substancias o tejidos que se integran al organismo). La propiedad de dicho material de implante de ser tolerado por el organismo sin generar reacciones de rechazo se denomina biocompatibilidad. Como ejemplo, una aleación de oro exhibirá mejor biocompatibilidad que una aleación de hierro al carbono, la primera es menos susceptible a descomponerse en sustancias rechazadas por el organismo, las cuales pueden generar reacciones alergénicas, inflamatorias, tumorales o desprender iones nocivos a la salud. No obstante, ninguna de las aleaciones del ejemplo tiene como característica general la de propiciar la integración con los tejidos del organismo, es decir, ambas aleaciones poseen nula bioactividad o biointegración. Un ejemplo de un biomaterial con elevada bioactividad es la hidroxiapatita, la cual es reconocida por el organismo como una parte integral del mismo, propiciando el crecimiento de tejido óseo sobre la misma, el cual crece interrelacionado con la estructura del material de implante.

Existen diversas aleaciones de titanio que son típicamente usadas en implantes o prótesis, como por ejemplo la aleación Ti6Al4V, las cuales poseen excelente biocompatibilidad, pero presentan pobre bioactividad [1,2].

Los aceros inoxidables austeníticos son usados típicamente en implantes como consecuencia de su bajo costo cuando son comparados con otras aleaciones usadas para los mismos fines, como las ya mencionadas aleaciones de titanio. Adicionalmente estos aceros son paramagnéticos y exhiben elevadas ductilidad y tenacidad [3]. No obstante, presentan el inconveniente de no ser materiales bioactivos. Adicionalmente, dichos aceros pueden generar reacciones alérgicas debido a su contenido de níquel (cerca del 10 % de la población es susceptible de presentar este tipo de reacciones) [2,3].

La hidroxiapatita es usada ampliamente en implantes como consecuencia de su elevada bioactividad, pero este material cerámico es excesivamente frágil cuando es comparado con las aleaciones metálicas mencionadas previamente (titanio y acero inoxidable) [4,5].

No hay reportes de un material volumétrico que simultáneamente exhiba elevadas bioactividad y resistencia mecánica y que permita la fabricación de implantes y prótesis de bajo costo. Por tales motivos, hay un significativo interés tecnológico e ingenieril en el desarrollo de nuevos materiales para implantes, que superficialmente estén formados por un material con elevadas biocompatibilidad y/o bioactividad y en el volumen por un acero inoxidable [1-8]. En esta línea de desarrollo, los materiales recubiertos de películas delgadas de una aleación metálica, principalmente titanio, o de una capa superficial de material cerámico bioactivo, están siendo desarrollados [7,8]. Hay, inclusive, interés por capas híbridas, compuestas tanto de un material cerámico como de una aleación metálica, dispuestas alternadamente sobre un acero inoxidable convencional.

El adecuado desempeño de un implante quirúrgico no depende únicamente de la biocompatibilidad superficial del mismo. Diversos factores inherentes al material son esenciales para garantizar por un lado la durabilidad del implante y por otro el proceso de incorporación y aceptación del implante en el cuerpo. Por ejemplo, si una aleación de elevada biocompatibilidad es depositada sobre un acero inoxidable (buscando la producción de implantes de bajo costo), esta capa debe tener, una elevada homogeneidad tanto estructural como química, que le garantice la no existencia de heterogeneidades que actúen adversamente con relación a la incubación de fallas de adherencia de dicha película al sustrato. Con relación a la dureza de la película, la misma debe ser controlada en función de la aplicación del material implantado; para ciertas aplicaciones es esencial que la película posea elevada dureza para evitar el desgaste excesivo de la misma durante la vida útil, y evitar, así, que los fluidos y tejidos corporales entren en contacto directo con el acero, como también, la incorporación de detritos metálicos en el organismo; pero en otras aplicaciones se debe limitar la dureza para evitar que el material implantado induzca el deterioro o la fractura del tejido óseo.

En este trabajo se depositaron películas delgadas de la aleación Ti6Al4V sobre un acero inoxidable austenítico, por medio de pulverización catódica con magnetrón y fuente de rf, y se realizó la posterior

©2014 Universidad Simón Bolívar

caracterización estructural, principalmente por difracción de rayos X (DRX), de las películas obtenidas. En particular, este trabajo tiene como objetivo estudiar la estabilidad de fases y el tamaño de cristal de películas obtenidas sin la aplicación de voltaje externo (BIAS) ni calentamiento externo y con la variación tanto de la presión del gas al interior de la cámara de depósito como de la potencia aplicada al blanco de Ti6Al4V.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

El acero inoxidable comercial, austenítico UNS S31600, inicialmente en el estado solubilizado, fue utilizado como sustrato. Como material de blanco, se utilizó una aleación de alta pureza (porcentaje de impurezas menor que 0,01 %-masa) de Ti6Al4V.

Tabla 1. Composición química de los materiales utilizados, %-masa.

	Cr	*Ni*	*Mn*	*Si*	*Mo*	*C*	*Fe*	*Ti*	*Al*	*V*
Acero comercial UNS S31600	18,5	9,5	2,0	0,85	2,0	0,03	Bal.	-	-	-
Blanco de titanio	-	-	-	-	-	-	-	Bal.	6,0	4,0

Dicho blanco consistió de un cilindro de 101,6 mm de diámetro y 6,3 mm de espesor. La Tabla 1 presenta la composición química de los materiales utilizados, expresada como %-masa.

2.2 Obtención de las películas

El acero inoxidable fue recubierto con películas de la aleación de titanio Ti6Al4V, por medio de la técnica de pulverización catódica magnetrón rf, en un reactor Alcatel HS 2000, el cual ha sido descrito en un trabajo previo [9].

Los experimentos de recubrimiento se realizaron usando el gas argón. No se utilizó ni calentamiento externo del sustrato ni aplicación de voltaje externo (BIAS), pero si se variaron tanto la presión en la cámara de depósito, entre 0,002 y 0,05 mbar, y la potencia aplicada en el cátodo magnetrón, entre 200 y 500 W. Como etapa previa al recubrimiento, la superficie del sustrato fue sometida a bombardeo iónico, al interior de la misma cámara de depósito, con la finalidad de eliminar óxidos, principalmente la capa pasiva, de la superficie del acero. Este bombardeo se realizó durante diez minutos, utilizando una potencia de 200 W.

2.3 Caracterización de las muestras de ensayo

La caracterización de las fases presentes en las películas obtenidas, y el tamaño de los cristales de estas fases, se realizó mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX), para lo cual se empleó un difractómetro convencional Philips PW 1710, con radiación monocromática K-α del Cu (λ= 1.54056 Å), tensión del generador de 40 kV, corriente del generador de 30 mA y longitud irradiada de 5 mm.

Para la caracterización de las fases presentes se realizaron barridos de DRX "rápidos", con paso de 0,020 y tiempo por paso de 2 s, para ángulos de Bragg, 2θ, entre 20 y 90°. Las fases presentes fueron caracterizadas por comparación con los espectros de difracción de materiales policristalinos catalogados por la ICDD (International Center for Diffraction Data). Para la referencia de las fases Ti-BCC, Ti- HC y Fe- FCC, se usaron las fichas ICDD-PDF, 44-1288, 44-1294 y 31-0619, respectivamente. Para estimar el tamaño de cristal, se realizaron barridos de DRX "lentos", con paso de 0,020 y tiempo por paso de 20 s, para ángulos 2θ entre 33 y 42°, registrando las características de los picos de difracción de la familia de planos {110} de la fase BCC del titanio. El tamaño de cristal con relación a dicha orientación cristalográfica fue estimado realizando un ajuste Lorentziano (Eq. 1) a los datos de intensidad (I) vs ángulo de Bragg (2θ), pero transformados para el espacio I vs q, donde q=4π/(λ senθ). De los datos así obtenidos, se estimó el tamaño de cristal, asumiendo válido un análisis de Scherrer (Eq. 2).

$$I_{corr} = I_{ruido} + \frac{A_1}{(q - q_{Bragg})^2 + (\Delta q/2)^2} \qquad \text{(Eq. 1)}$$

donde, θ es el ángulo de difracción según la ley de Bragg, λ es la longitud de la onda de radiación incidente, $q=4\pi/(\lambda sen\theta)$, $q_{Bragg}=2\pi/d_{interplanar}$, donde $d_{interplanar}$ es la distancia entre los planos de difracción, Δq es el FWHM, ancho medido a la mitad de la altura, del pico de difracción en el espacio I vs q, I_{ruido} y A_1 son constantes de ajuste que representan la intensidad del ruido en la señal registrada y la intensidad del pico de difracción, respectivamente.

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \qquad \text{(Eq. 2)}$$

donde d es el tamaño de cristal, perpendicular a los picos de reflexión que se están analizando, en este caso, los planos (110) de la fase BCC del titanio. K es la constante de Scherrer, β es el FWHM del pico de difracción, en radianes. La constante de Scherrer depende de la forma de los cristales y del tipo de estructura cristalográfica (para una excelente discusión sobre esta constante, refiérase al trabajo de Langford y Wilson [10]). Tomando el análisis de Matsubara y colaboradores [11], en este trabajo se adoptó el valor de 0,95 para dicha constante K; según dicho trabajo [11] valores entre 0,87 y 1,05 son frecuentemente usados para tal constante y se estima que el error en la determinación del tamaño de cristal por causa de incertidumbres en el factor K está alrededor de 10%.

La composición química de los materiales estudiados fue determinada por medio de microanálisis químico, usando la técnica de espectrometría de energía dispersiva de rayos X (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) en un microscopio electrónico de barrido Philips XL30. Cuatro medidas fueron realizadas en cada muestra. El espesor de las películas fue determinado por medidas de perfilometría de contacto.

2.4 Simulación numérica CALPHAD

Se realizó simulación de la proporción de fases en equilibrio para la aleación Ti6Al4V en función de la energía térmica, es decir, K_BT, donde K_B es la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta. Esta simulación se realizó usando el método de termodinámica computacional CALPHAD. Para tal fin se usó el programa computacional Thermocalc y la base de datos SSOL4. Una descripción detallada de esta metodología de cálculo desborda los alcances de este trabajo, y por tal motivo el lector es referido a los trabajos [12-13]. El criterio de estabilidad de las fases corresponde a valores mínimos de la energía libre de Gibbs (Eq. 3), la cual es estimada por medio de expresiones matemáticas que simulan para cada fase la variación de la energía libre molar en función de la composición química, la temperatura y la presión.

$$G = \sum_{i=1}^{p} n_i G_i^{\varphi} = \text{mínimo} \qquad \text{(Eq. 3)}$$

donde G es la energía libre molar del sistema, n_i es la fracción molar de cada fase, p el número de fases en el sistema y Gi^{φ} es la energía libre molar para cada fase.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización de las muestras de ensayo

Todas las películas presentaron prácticamente la misma composición química. La Figura 1 muestra el espectro de energía dispersiva de rayos X para una de las películas obtenidas, y para efectos de comparación se presentan también en dicha figura los espectros de energía dispersiva de rayos X para el blanco de la aleación Ti6Al4V, para el material de substrato (acero UNS S31600) y para titanio sin elementos de aleación (pureza comercial). Se observó que la composición química de las películas replica casi en su totalidad la del material del blanco, aunque el detallado análisis cuantitativo permitió detectar pequeñas discrepancias entre el contenido de los elementos de aleación en la película con relación al blanco. Los contenidos promedio de Al y V en las películas fueron cerca de 7,0 y 3,0 %-masa, respectivamente; lo que caracteriza la existencia de una pequeña discrepancia entre la composición química de las películas y el material usado como blanco (6,0 y 4,0 %-masa de Al y V, respectivamente). La diferencia entre la composición de las películas y el blanco se puede atribuir a variaciones en el rendimiento de la pulverización catódica entre los diversos elementos constituyentes del blanco.

Los resultados de los ensayos de perfilometría mostraron que el espesor de las películas fue entorno de 1 μm. No se realizó un estudio detallado del efecto de los parámetros de depósito (potencia aplicada al blanco y presión en la cámara de depósito) en el espesor de las películas debido a que la dispersión estadística en las medidas para cada muestra

©2014 Universidad Simón Bolívar

individual fue del mismo orden que la variación del espesor de la película entre muestras diferentes.

Los resultados de DRX para ángulos de Bragg, 2θ, entre 20 y 90° presentaron similar comportamiento para todas las muestras estudiadas. En la Figura 2 se muestran los difractogramas obtenidos. La Figura 3 muestra una deconvolución de un patrón de difracción hipotético, calculado para un material que tuviese igual proporción de las fases Ti-α, Ti-β y Fe-γ (Ti-HC, Ti-BCC y Fe-FCC, respectivamente) y para el cual las condiciones experimentales fuesen iguales a las estudiadas en el presente trabajo. La simulación matemática de un patrón de DRX para materiales policristalinos es un procedimiento bien establecido desde hace varias décadas. Su descripción desborda los alcances de este trabajo, pero el mismo se puede consultar en la obra clásica de Cullity [14]. Por comparación entre los difractogramas obtenidos (Fig. 2) y el difractograma calculado (Fig. 3), fue identificada la presencia de la fase Ti-β (BCC) en las películas obtenidas. Por otro lado, a priori, se puede acotar que las películas son virtualmente libres de la fase Ti-α (HC) y de fase amorfa.

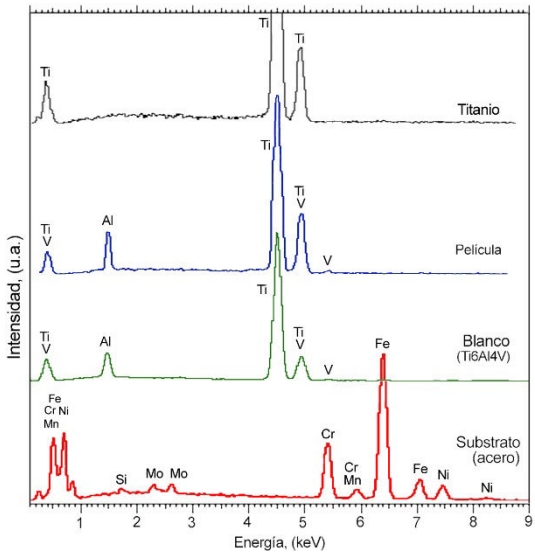


Figura 1. Espectros de energía dispersada obtenidos por microanálisis químico en el microscopio electrónico de barrido para una de las películas obtenidas y para el material del blanco (aleación Ti6Al4V). Para comparación se presentan también los espectros de energía dispersiva de rayos X obtenidos para el material del substrato (acero) y para el titanio sin elementos de aleación.

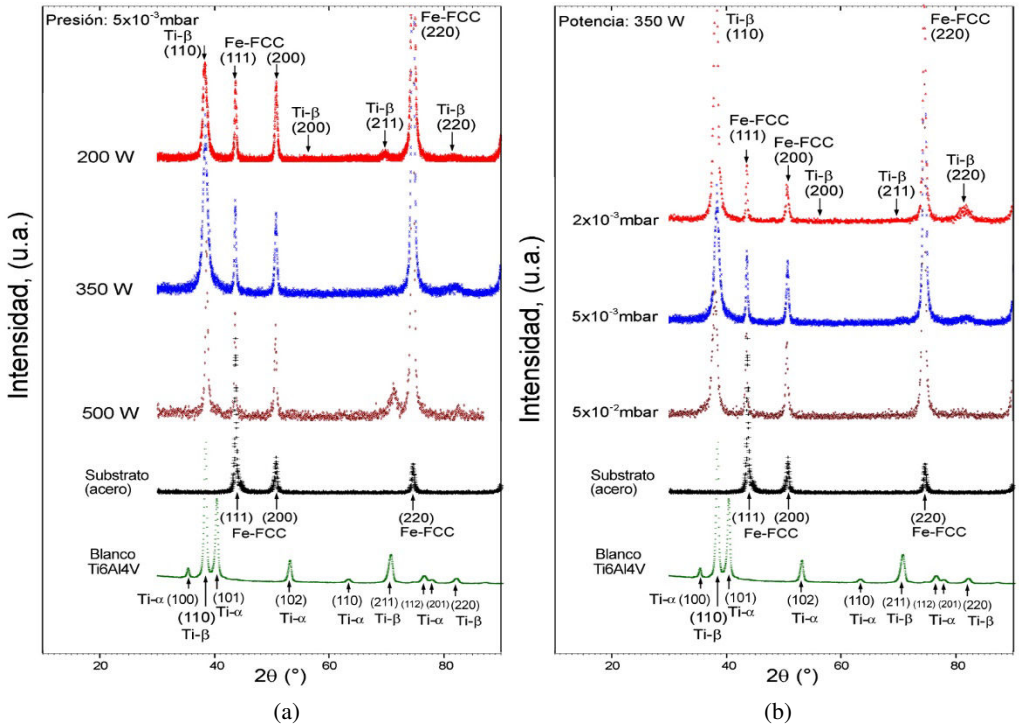


Figura 2. Difractogramas de rayos X de las películas delgadas, blanco y del substrato. (a) En función de la potencia aplicada al blanco, para una presión constante de $5x10^{-3}$ mbar y (b) en función de la presión en la cámara, para una potencia constante de 350 W.

Tabla 2. Principales características de los difractogramas de rayos X registrados para la familia de planos {110} de la fase BCC del titanio.

Descripción *Potencia (W) – Presión (mbar)*	*Intensidad máxima (Cont.)*	*Ángulo de Bragg (°)*	*FWHM (°)*
200 W – 0,005 mbar	13064	38,22	0,79
350 W – 0,005 mbar	44226	38,42	0,52
500 W – 0,005 mbar	61901	38,57	0,36
350 W – 0,002 mbar	321036	38,20	0,56
350 W – 0,05 mbar	4058	38,16	0,82

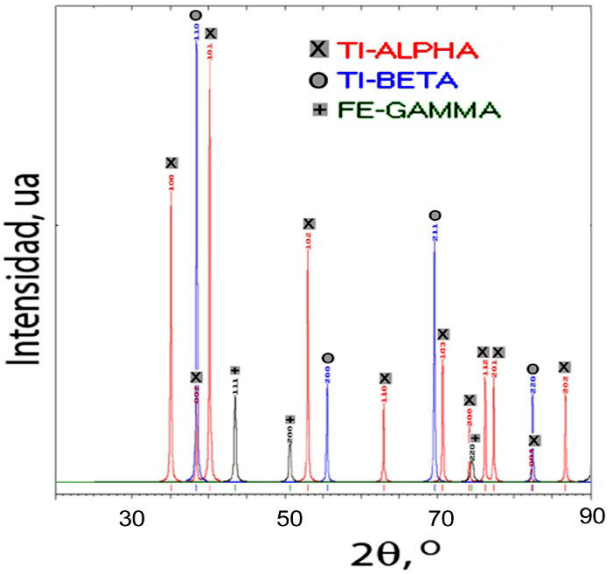


Figura 3. Difractograma teórico, esperado como resultado de ensayos DRX de una muestra que tuviese iguales proporciones de las fases Ti-α, Ti-β y Fe-γ.

Por comparación entre los patrones de DRX (Fig. 2) y el difractograma calculado (Fig. 3), se puede concluir que las películas obtenidas crecieron con una textura muy acentuada, con las direcciones <110> de la fase BCC del titanio alineadas perpendicularmente a la superficie de las muestras.

La Figura 4 muestra los perfiles de difracción de rayos X registrados para la familia de planos {110} de la fase BCC del titanio. En esta figura, también, se muestran las curvas resultantes después de realizar el ajuste Lorentziano de la intensidad de difracción en función del ángulo de Bragg. La curva de mejor ajuste fue calculada con base en la obtención de la menor diferencia acumulada entre los datos experimentales de intensidad para cada ángulo de Bragg y la curva de ajuste. Dicha diferencia también se grafica en la parte inferior de la Figura 4.

La Tabla 2 presenta la intensidad máxima, la posición del ángulo de Bragg y el parámetro FWHM (ancho medido a la mitad de la altura), para los picos de difracción registrados en la Figura 4. La Figura 5 muestra la dependencia del tamaño de cristal, para los planos (110) de la fase Ti-β, con la presión y la potencia del plasma, estimada a partir de los datos registrados en la Figura 4.

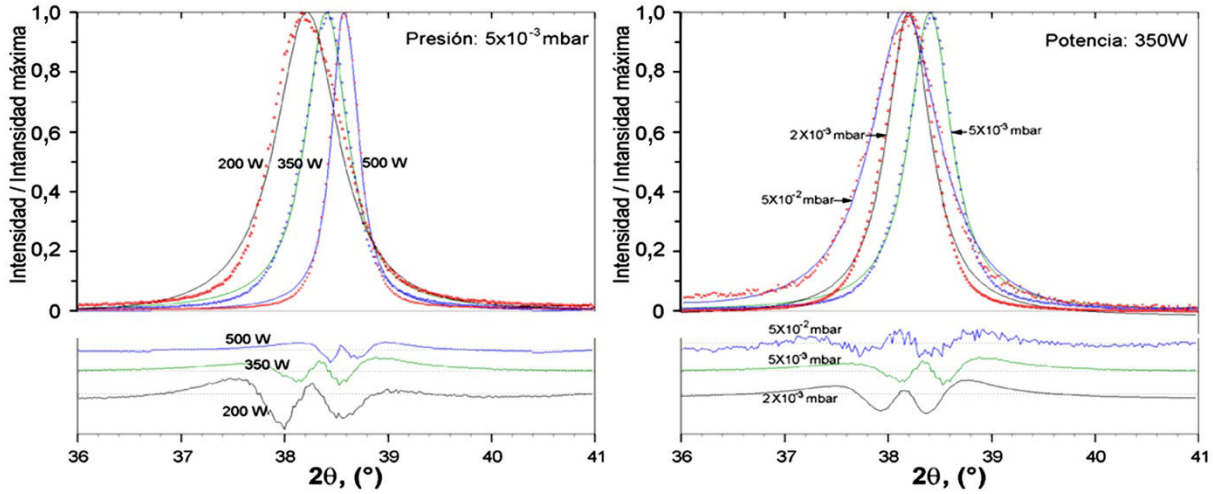
Los resultados de estimativa de diámetros promedio de cristal revelaron que las muestras están compuestas de cristales con diámetros promedio entre 10 y 30 nm aproximadamente. Una fuerte dependencia del tamaño de cristal con la potencia y una moderada dependencia con la presión fueron observadas. Potencias mayores y presiones menores llevan a la formación de cristales de mayores tamaños.

3.2 Estabilidad de las fases Ti-HC y Ti-BCC en las películas obtenidas

Los resultados de DRX mostraron que las películas están constituidas por la fase Ti-β (BCC). Sin embargo, es un hecho ampliamente documentado, la recurrente presencia de la fase Ti-α (HC) en las aleaciones Ti6Al4V [15]. Después del tratamiento térmico de solubilización, típicamente se obtienen materiales bifásicos con aproximadamente igual proporción de Ti-α y Ti-β. La Figura 6 muestra la relación entre la energía libre molar (J/mol) y la energía térmica K_BT (eV) para: (i) un material monofásico Ti-β, (ii) un material monofásico Ti-α, y (iii) una mezcla bifásica de Ti-β y Ti-α. La energía libre molar, G, se estimó asumiendo condiciones de equilibrio termodinámico para cada temperatura analizada, siguiendo el formalismo de

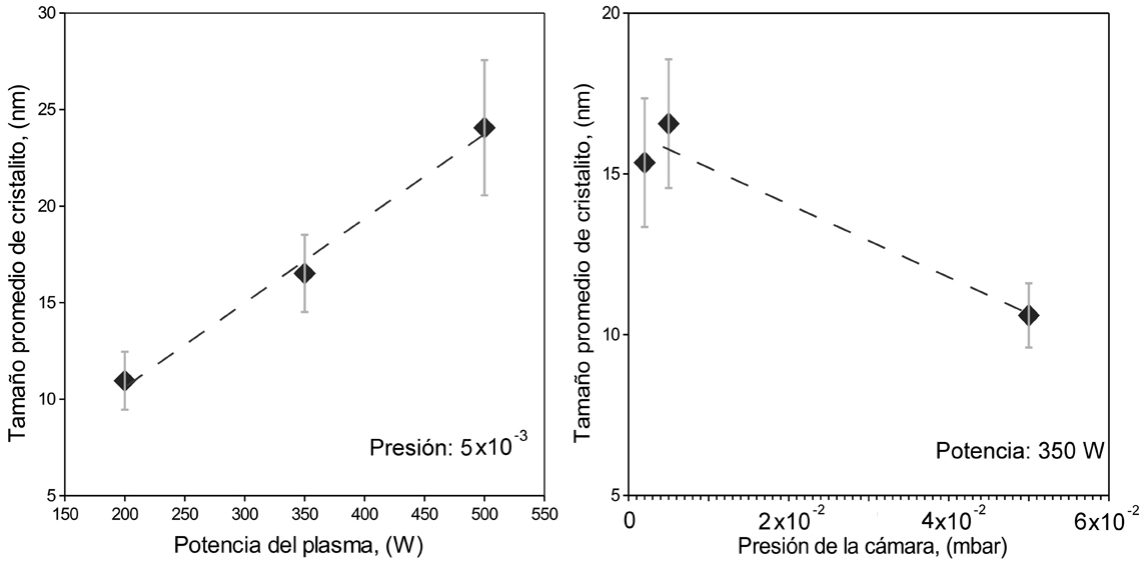
©2014 Universidad Simón Bolívar

termodinámica computacional Calphad [12,13]. Para condiciones de equilibrio estable, en el estado sólido, la aleación Ti6Al4V será monofásica, Ti-β, para energías térmicas superiores a 0,103 eV (1201 K), y será bifásica para energías menores. Cabe resaltar que no fue prevista la estabilidad monofásica de la fase Ti-α para energías térmicas entre la correspondiente a la temperatura ambiente y la correspondiente a la temperatura de fusión (1967 K).



(a) (b)

Figura 4. Difractogramas de rayos X registrados para los planos (110) de la fase BCC del titanio. También se muestra el ajuste Lorentziano de los datos experimentales. (a) Variación del pico de difracción en función de la potencia aplicada al blanco, para una presión constante de $5x10^{-3}$ mbar. (b) Variación del pico de difracción en función de la presión en la cámara, para una potencia constante de 350 W.



(a) (b)

Figura 5. Tamaño de cristal en función de los parámetros de depósito. (a) Variación del tamaño de cristal en función de la potencia aplicada al blanco, para una presión constante de $5x10^{-3}$ mbar. (b) Variación del tamaño de cristal en función de la presión en la cámara, para una potencia constante de 350 W.

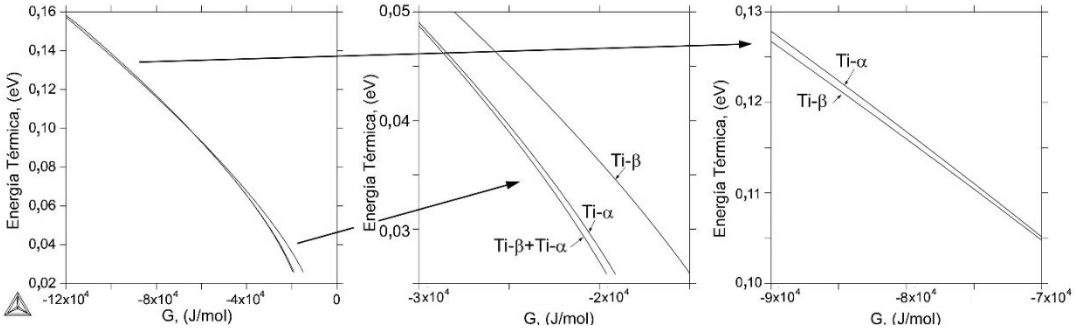


Figura 6. Relación entre la energía libre molar (J/mol) y la energía térmica K_BT (eV) para diferentes condiciones estructurales de la aleación Ti6Al4V.

Surge entonces la pregunta, ¿Por qué los experimentos muestran que las películas son monofásicas, Ti-β, si la simulación numérica predice que para energías térmicas inferiores a 0,103 eV (1201 K) la estructura de equilibrio estable del material es bifásica? La respuesta es clara y clásicamente documentada [16]. Esto se debe a que las fases en las películas se encuentran en un estado termodinámico metaestable, es decir, al cual le corresponde una energía libre de Gibbs mayor que aquella correspondiente al equilibrio estable.

La simulación numérica permite prever que los adatomos absorbidos en la región cercana a la superficie de la película cristalizan en la fase Ti-β, pues es esta la configuración cristalina de menor energía libre de Gibbs cuando la energía térmica es muy elevada. No obstante, a medida que estos adatomos se difunden al interior de la película, o cuando otros adatomos son depositados sobre ellos, pierden parte de su energía térmica (proceso de termalización) y existirá una tendencia a que una fracción de ellos se estructure cristalográficamente según la fase Ti-α. No obstante, está transformación Ti-β → (Ti-α + Ti-β) requiere que se traspase una determinada barrera energética, denominada energía de activación [16], necesaria para que un conjunto mínimo, denominado núcleo crítico, de átomos se transforme de la fase BCC a la fase HC, y para proseguir con el crecimiento de la fase HC a expensas de la fase BCC. Si esta transformación de fases está acompañada de partición atómica, su cinética deberá ser, entonces controlada por difusión atómica en el estado sólido, como se discutirá más adelante.

La siguiente pregunta surge, por tanto, ¿Se obtendrán para cualesquier condiciones de depósito, películas monofásicas Ti-β? Desafortunadamente no se poseen, al momento, modelos de análisis capaces de auxiliar en la respuesta a esta interrogante. El estado del arte sobre la física de los fenómenos involucrados en el transporte de masa, y en la absorción de adatomos, durante el proceso de pulverización catódica magnetrón rf, no es suficientemente detallado como para conseguir calcular la variación, con el tiempo y con la distancia a la superficie plasma-metal, de la energía térmica de los adatomos absorbidos en la superficie de las películas. Parámetro este último necesario para estimar la cinética de la transformación de fases β↔(α + β) durante el crecimiento de las películas.

La Figura 7 muestra el potencial termodinámico (ΔG/RT) en función de la energía térmica, para la precipitación de la fase α en un material inicialmente monofásico β. Esta figura presenta, también, la fracción máxima de fase α que se podría obtener después de completar tal reacción de precipitación. Se observa que la tendencia a la precipitación de la fase α, es decir, el potencial termodinámico, aumenta de manera exponencial con la disminución de la energía térmica, y que para energías térmicas cercanas a la correspondiente a la temperatura ambiente (0,026 eV), el hipotético material final en condiciones de equilibrio termodinámico se encontrará principalmente constituido por la fase α. A la temperatura ambiente, para condiciones de equilibrio estable, la composición química de la fase α sería 6,25 Al y 0,006 V, %-masa, respectivamente, al paso que la composición de la fase β seria 0,017 Al y 10,0 V%-masa. Es claro, entonces, que una intensa difusión de átomos de Al y V es necesaria para completar la reacción Ti-β → (Ti-α + Ti-β), difusión cuya cinética disminuye exponencialmente con la

disminución de la temperatura.

Así, podemos responder cualitativamente a la última pregunta formulada. Si es posible obtener películas bifásicas Ti-α + Ti-β, si los parámetros de depósito son ajustados de tal manera que se garantice un largo tiempo de permanencia de los adatomos en intervalos de energía térmica cercanos, pero inferiores, a 0,103 eV. La relación entre los parámetros de depósito y la evolución temporal de la energía de los adatomos en las películas en crecimiento es, al momento, un campo de estudio no tratado cuantitativamente en la bibliografía científica.

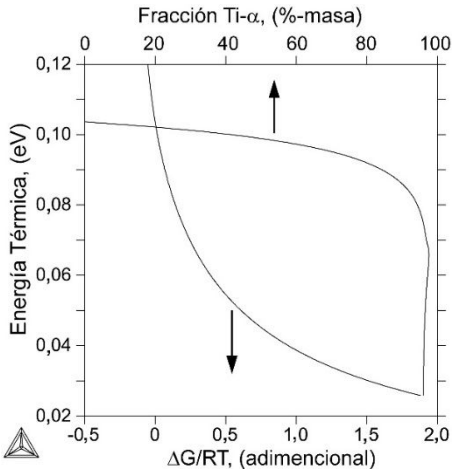


Figura 7. Potencial termodinámico en función de la energía térmica, y fracción precipitada máxima, para la precipitación de la fase α en un material inicialmente monofásico β.

3.3 Discusión acerca de la influencia de la presión en la cámara de crecimiento y de la potencia aplicada al blanco en el tamaño de cristal y en la textura de las películas obtenidas

La estabilidad termodinámica de las películas obtenidas no se refiere únicamente a la minimización energética por medio del ordenamiento estructural de los átomos en las fases BCC o HC. Otro factor importante es la minimización de interfaces entre cristales, dado que a estas regiones se les asocian energías libres molares mayores que a las estructuras interiores de los cristales. Este fenómeno es un tema de estudio clásico en la ciencia de los materiales y se denomina crecimiento de grano [16]. El potencial termodinámico para esta reacción es proporcional a la cantidad de interfaces entre cristales, siendo especialmente elevado cuando el tamaño promedio de los cristales es de apenas unos cuantos nanómetros. De esta manera, cualquier modificación en los parámetros de depósito que tenga efecto en el aumento de la energía térmica de los átomos absorbidos, implicará un aumento del tamaño final de cristal. Como por ejemplo, aumento de la potencia aplicada al blanco, disminución de la presión al interior de la cámara de depósito, aumento de la temperatura del sustrato por calentamiento externo o aplicación de un voltaje externo.

A cada ion se le transfiere, en promedio, mayor energía a medida que aumenta la potencia aplicada al blanco, lo que redunda en un aumento de la energía térmica de los átomos absorbidos cuando la potencia aplicada al blanco se incrementa. Por otra parte, si la potencia aplicada al blanco permanece constante, las pérdidas de energía debido a colisiones entre iones serán mayores a medida que sea mayor la probabilidad de dichas colisiones, es decir, a medida que sea mayor la presión. Esto explica el por qué se observó que los menores tamaños de cristal son obtenidos al usar las mayores potencias o las menores presiones de depósito.

Esto es conducente con el hecho que los experimentos realizados con potencias mayores o presiones menores llevaron a la disminución de la fracción de cristales con textura (110) ∥ superficie: la disminución de la presión de depósito favoreció el crecimiento de una fracción de los granos con orientaciones (220) ∥ superficie, al paso que el aumento de la potencia favoreció las orientaciones del tipo (211) ∥ superficie (ver Figura 2). Esto se debe a que el aumento del tamaño de cristal se da acompañado del crecimiento de unas regiones con determinada textura a expensas de la desaparición de otras regiones con otra determinada textura, como ya se mencionó, visando la minimización de la cantidad de intercaras entre cristales.

El análisis presentado permite inferir (i) que la cristalización de los átomos en la región cercana a la interfase plasma-metal se da, muy probablemente, en la estructura Ti-BCC con una textura perfecta (110) ∥ superficie; (ii) que durante la termalización de dicho adatomos su movilidad es suficientemente elevada para inducir crecimiento de grano a través del fenómeno de coalescencia, simultáneamente, generando la reorientación, en el estado sólido, de ciertas regiones del cristal (una pequeña fracción)

©2014 Universidad Simón Bolívar

hacia texturas como (220) ‖ superficie y (211) ‖ superficie; y (iii) que la movilidad de dichos adatomos en el estado sólido es tan baja que no permite la ocurrencia de la reacción Ti-β → (Ti-α + Ti-β), para la cual se establece un potencial termodinámico elevado (aunque la barrera de activación es en extremo baja por causa del proceso de "*quenching*" que sufren los adatomos al incorporarse desde la interfase plasma-metal hacia el interior de la película en crecimiento).

4. CONCLUSIONES

Después de realizar los experimentos de recubrimiento de un acero inoxidable con películas Ti6Al4V, por medio de pulverización catódica magnetrón rf, variando la presión de depósito entre 0,002 y 0,05 mbar y la potencia aplicada al blanco entre 200 y 500 W, y sin calentamiento externo ni aplicación de voltaje BIAS, se puede concluir que: dichas condiciones de depósito llevan a la formación de películas nanoestructuradas, monofásicas, Ti-BCC, y altamente texturizadas, con tamaños promedio de cristal aproximadamente entre 10 y 30 nm; el aumento de la potencia aplicada al blanco, o la disminución de la presión en la cámara, llevan al aumento de la energía de los átomos absorbidos en las películas en crecimiento, lo que produce un crecimiento de grano en el estado sólido y, consecuentemente, en la obtención de películas con cristales de mayor tamaño.

Después de realizar el análisis teórico de la estabilidad de fases de las películas obtenidas y comparar dichas previsiones con los resultados experimentales obtenidos, se propuso que durante el crecimiento de las películas: la cristalización de los átomos en la región cercana a la interfase plasma-metal se da en la estructura Ti-BCC; existe un elevado potencial termodinámico para la transformación en el estado sólido de una fracción de los cristales Ti-BCC en Ti-HC; para los parámetros de depósito investigados, es muy corto el tiempo de permanencia de los átomos absorbidos en intervalos de energía térmica cercanos (pero menores) a 0,103 eV, impidiendo en las muestras estudiadas la formación de la fase Ti-HC en el estado sólido.

5. AGRADECIMIENTOS

La realización de este trabajo fue posible gracias al apoyo económico de la Dirección de Investigación, DIB, de la Universidad Nacional de Colombia y de Colciencias, a través del programa de apoyo a jóvenes investigadores, como también al apoyo estructural y académico del Centro Internacional de Física, CIF, Colombia, del Departamento de Física de la Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá y del Departamento de Metalurgia y Materiales de la Universidad de São Paulo, Brasil.

6. REFERENCIAS

[1]. Balazic M, Kopac J, Jackson J M, Ahmed W. Int. J. of Nano and Biomaterials. 2007; 1, (1): 3-34.

[2]. Niinomi M. J. Mechanical Behaviour of Biomedical Materials. 2008; 1, (1): 30-42.

[3]. Anselme K, Noel B, Hardouin PJ. Materials Science-Mater. Med. 1999; 10 (12): 815–819.

[4]. Dorozhkin SV. Glass and Ceramics. 2007; 64 (11-12): 442-447.

[5]. Cárdenas DC, Acevedo P, Córdoba EM. Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2013; 33 (2): 214-224.

[6]. Min-Ho H, Dong-Hyun L, Kwang-Mahn K, Yong-Keun L. Thin Solid Films. 2011; 519 (20): 7065-7070.

[7]. González G, Contreras A. Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2012; S5: 4-7.

[8]. Rodil S. Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2009; 29 (65): 67-82.

[9]. Alfonso JE, Torres J, Marco JF. Braz. J. Physics. 2006; 36 (3b): 994-996.

[10]. Langford JI, Wilson AJ. J. Appl. Cryst. 1978; 11: 102-113.

[11]. Matsubara R, Sakai M, Kudo K, Yoshimoto N, Hirosawa I, Nakamura M. Organic electronics. 2011; 12: 195-201.

[12]. Andersson J, Helander T, Höglund L, Shi P, Sundman B. Calphad. 2002; 26(2): 273-312.

[13]. Garzón C M, Tschiptschin AP. Matéria. 2005; 10(4): 502 – 525.

[14]. Cullity BD. Elements of X-Ray Diffraction, 3a Ed. Upper Saddle River: Prentice Hall, 2001. 664 p.

[15]. Qazi JI, Rahim J, Senkov ON, Froes FH. J. of Metals. 2002; 54(2): 68-71.

[16]. Porter DA, Easterling KE, Sherif M. Phase Transformations in Metals and Alloys, 3a Ed. Cambridge: CRC, 2009. p 520.

©2014 Universidad Simón Bolívar